

Partially conjugated polymer useful as an organic semiconductor or an electroluminescence material, and for display elements in television monitor and illumination technology contains fluorene building units

Patent number: DE19846767
Publication date: 2000-04-20
Inventor: SPREITZER HUBERT (DE); BECKER HEINRICH (DE); KREUDER WILLI (DE)
Applicant: AVENTIS RES & TECH GMBH & CO (DE)
Classification:
- International: C08G61/12; C09K11/06; H05B33/14; H01L51/30; B01J31/24
- european: C08G61/12; C08G61/12D; C09K11/06; H01L51/30D2; H01L51/30D2F; H01L51/30H6
Application number: DE19981046767 19981010
Priority number(s): DE19981046767 19981010

Report a data error here

Abstract of DE19846767

A partially conjugated polymer including structural units containing H, optionally branched alkyl, heteroalkyl, aryl, F, Cl, CN, cycloalkyl, and individual non-adjacent alkyl CH₂ groups which can be substituted by O, S, C=O, NR<5>, or aryl, heteroaryl, and structural units including Ar<1> and Ar<2>, where these are polycyclic conjugated aromatic, with one or more C atoms substituted by N, O, or S is new. The partially conjugated polymer includes structural units of formula (I): where: R<1>, R<2> = H, 1-22C optionally branched alkyl, 2-20C heteroalkyl, 5-20C aryl, f, Cl, CN, cycloalkyl, and individual alkyl non-adjacent CH₂ groups, which can be substituted by O, S, C=C, COO, N-R<5>, or 2-10C aryl or heteroaryl, where aryl/heteroaryl can be substituted by one or more non-aromatic R<3> substituents, R<3> and R<4> = 1-22C alkyl, 2-20C heteroaryl, 5-20C aryl, F, Cl, SO₃R<5>R<6>, where the alkyl is optionally branched or cycloalkyl, and individual non-adjacent CH₂ groups in the alkyl, which can be substituted by O, S, C=O, COO, N-R<5>, or simply by aryl, and the aryl can be substituted by one or more non-aromatic R<3> substituents; R<5> and R<6> = H, 1-22C alkyl, 2-20C heteroaryl, 5-20C aryl, where the alkyl is optionally branched or is cycloalkyl; and individual non-adjacent alkyl CH₂ groups, which can be substituted by O, S, C=O, COO, N-R<5>, or simply by aryl, and the aryl can be substituted by one or more non-aromatic R<3>, and m and n = 0, 1, 2, or 3, and structural units of formula (II), where Ar<1> and Ar<2> = a 2-40C mono- or polycyclic conjugated aromatic system, in which one or more C atoms can be substituted by N, O, or S, and one or more R<3>, and Ar<1> and Ar<2> can be bonded to a further optionally substituted C- or heteroatom so as to form a common ring, R<1> = one or several 1-22C alkyl, 2-20C heteroalkyl or 5-20C aryl. The alkyl can be optionally branched or can be cycloalkyl, and individual non-adjacent alkyl CH₂ groups can be substituted by O, S, C=O, COO, N-R% or aryl, and the aryl/heteroaryl can contain one or more non-aromatic R<3> substituents. An Independent claim is included for an electroluminescence device containing the polymer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 46 767 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 08 G 61/12
C 09 K 11/08
H 05 B 33/14
H 01 L 51/30
// B01J 31/24

⑦ Aktenzeichen: 198 46 767.2
② Anmeldetag: 10. 10. 1998
④ Offenlegungstag: 20. 4. 2000

DE 198 46 767 A 1

⑦ Anmelder:
Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG,
65929 Frankfurt, DE

⑫ Erfinder:
Spreitzer, Hubert, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Becker,
Heinrich, Dr., 61479 Glashütten, DE; Kreuder, Willi,
Dr., 55126 Mainz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤ Konjugierte Polymere, enthaltend Fluorbausteine mit verbesserten Eigenschaften

⑦ Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige Polymere, die hauptsächlich Fluorenbausteine und noch spezielle Aminseinheiten enthalten, und deren Verwendung als organischer Halbleiter und/oder als Elektrolumineszenzmaterial sowie Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend derartige Polymere.

DE 198 46 767 A 1

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien völlig befriedigend gelöst werden.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeige- und Beleuchtungselementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz(EL)-Materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), in Gebrauch.

Neben anorganischen sind seit etwa 30 Jahren auch niedermolekulare organische Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen bekannt (siehe z. B. US-A-3,172,862). Bis vor kurzem waren aber solche Vorrichtungen in ihrer praktischen Verwendbarkeit stark eingeschränkt.

In WO 90/13148 und EP-A-0,443,861 sind Elektrolumineszenzvorrichtungen beschrieben, die einen Film aus einem konjugierten Polymer als lichtemittierende Schicht (Halbleiterschicht) enthalten. Solche Vorrichtungen bieten zahlreiche Vorteile wie die Möglichkeit, großflächige, flexible Displays einfach und kostengünstig herzustellen. Im Gegensatz zu Flüssigkristalldisplays sind Elektrolumineszenzdisplays selbstleuchtend und benötigen daher keine zusätzliche rückwärtige Beleuchtungsquelle.

Eine typische Vorrichtung nach WO 90/13148 besteht aus einer lichtemittierenden Schicht in Form eines dünnen, dichten Polymerfilms (Halbleiterschicht), der wenigstens ein konjugiertes Polymer enthält. Eine erste Kontaktschicht steht in Kontakt mit einer ersten Oberfläche, eine zweite Kontaktschicht mit einer weiteren Oberfläche der Halbleiterschicht. Der Polymerfilm der Halbleiterschicht hat eine genügend geringe Konzentration von extrinsischen Ladungsträgern, so daß beim Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen den beiden Kontaktschichten Ladungsträger in die Halbleiterschicht eingebracht werden, wobei die eine Kontaktschicht positiv gegenüber der anderen wird, und die Halbleiterschicht Strahlung aussendet. Die in solchen Vorrichtungen verwendeten Polymere sind konjugiert. Unter konjugiertem Polymer versteht man ein Polymer, das ein delokalisiertes Elektronensystem entlang der Hauptkette besitzt. Das delokalisierte Elektronensystem verleiht dem Polymer Halbleitereigenschaften und gibt ihm die Möglichkeit, positive und/oder negative Ladungsträger mit hoher Mobilität zu transportieren.

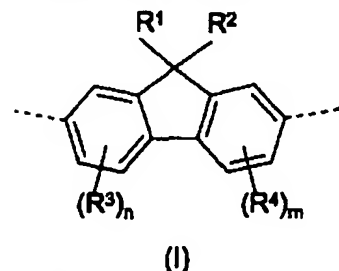
Für die Verwendung in EL-Elementen gemäß WO 90/13148 sind bereits sehr viele verschiedene Polymere vorgeschlagen worden. Besonders gut geeignet scheinen dabei Derivate des Poly(p-phenylen-vinylens) PPV zu sein. Derartige Polymere sind beispielsweise in WO 98/27136 beschrieben. Diese Polymere sind insbesondere für Elektrolumineszenz im grünen bis roten Spektralbereich geeignet. Im blauen bis blaugrünen Spektralbereich sind bisher hauptsächlich Polymere auf Basis des Poly-p-phenylens (PPP) bzw. Polyfluorens (PF) vorgeschlagen worden. Entsprechende Polymere sind beispielsweise in EP-A-0,707,020, WO 97/05184 und WO 97/33323 beschrieben. Diese Polymere zeigen bereits gute EL-Eigenschaften, wobei die Entwicklung noch lange nicht abgeschlossen ist. So weisen Polymere im blauen bis blaugrünen Spektralbereich häufig noch Probleme bei der Ladungsträgerinjektion auf. Polyfluorene haben dabei speziell das Problem der niedrig liegenden HOMOs, welche dazu führen, daß die Lochinjektion erschwert ist. Dies führt dazu, daß in Standard-EL-Vorrichtungen die für effizienten und langlebigen Betrieb notwendige Balance der Ladungsträgerinjektion (Balance zwischen Loch- und Elektroneninjektion) schwer zu erreichen ist und dies somit sowohl die Effizienz, als auch die Lebensdauer der EL-Elemente negativ beeinflusst.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Polymere bereitzustellen, die im blauen und blaugrünen Spektralbereich zur Emission geeignet sind und die gleichzeitig verbesserte Ladungsträgerinjektion, speziell Lochinjektions-Eigenschaften aufweisen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß durch den Einbau von bestimmten Comonomeren in ansonsten typische Polymere, welche hauptsächlich Fluorenbausteine aufweisen, die Lochinjektions-Eigenschaften signifikant verbessert werden ohne die guten Anwendungseigenschaften (Emissionsfarbe, Quantenausbeute der Emission, Verwendbarkeit in EL-Applikationen) zu verlieren.

Die erfindungsgemäßen Polymeren enthalten statistisch oder regelmäßig einpolymerisierte Comonomer-Einheiten, die einerseits die typischen Eigenschaften der bekannten Polyfluorene (Emissionsfarbe, Verarbeitbarkeit) weitestgehend erhalten, andererseits allerdings gerade die Lochinjektionsbarriere deutlich erniedrigen, und somit den Einsatz in EL-Vorrichtungen deutlich verbessern.

Gegenstand der Erfindung sind teilkonjugierte Polymere, die neben Struktureinheiten der Formel (I),



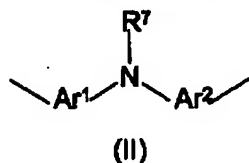
worin

R¹, R² gleich oder verschieden Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₂₀-Heteroaryl, C₅-C₂₀-Aryl, F, Cl, CN; wobei die vorstehend genannten Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein können oder auch Cycloalkyle darstellen, und einzelne, nicht benachbarte CH₂-Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, N-R³ oder auch C₂-C₁₀-Aryle bzw. Heteroaryle ersetzt sein können, wobei die vorstehend genannten Aryle/Heteroaryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen

Substituenten R^3 substituiert sein können. Bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^1 und R^2 beide gleich und dabei ungleich Wasserstoff oder Chlor sind; weiterhin bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^1 und R^2 voneinander verschieden und auch von Wasserstoff verschieden sind;

R^3 , R^4 gleich oder verschieden C_1 - C_{22} -Alkyl, C_7 - C_{20} -Heteroaryl, C_5 - C_{20} -Aryl, F, Cl, CN, SO_3R^5 , NR^5R^6 ; dabei können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein oder auch Cycloalkyle darstellen; und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, $N-R^5$ oder C_7 - C_{10} -Aryle bzw. Heteroaryle ersetzt sein können, wobei die vorstehend genannten Aryle/Heteroaryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können,

R^5 , R^6 gleich oder verschieden H, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_7 - C_{20} -Heteroaryl, C_5 - C_{20} -Aryl; dabei können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein oder auch Cycloalkyle darstellen; und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, $N-R^5$ oder auch C_7 - C_{10} -Aryle ersetzt sein, wobei die vorstehend genannten Aryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können, und m, n jeweils eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1 ist, noch Struktureinheiten der Formel (II)



worin

Ar^1 , Ar^2 mono- oder polycyclische aromatische konjugierte Systeme mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen sind, bei denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein können, und welche mit einem oder mehreren Substituenten R^3 substituiert sein können. Es ist dabei durchaus möglich bzw. teilweise sogar bevorzugt, daß die Aromaten Ar^1 und Ar^2 durch eine Bindung oder ein weiteres substituiertes oder unsubstituiertes C-Atom bzw. Heteroatom miteinander verknüpft sind und somit einen gemeinsamen Ring bilden,

R^3 gleich oder verschieden C_1 - C_{22} -Alkyl, C_7 - C_{20} -Heteroaryle oder C_5 - C_{20} -Aryl; dabei können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein oder auch Cycloalkyle darstellen; und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, $N-R^5$ oder auch einfache Aryle ersetzt sein, wobei die vorstehend genannten Aryle/Heteroaryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können, enthalten.

Das erfindungsgemäße Polymer enthält mindestens 1 Mol-%, vorzugsweise 2 Mol-% bis 50 Mol-%, an Struktureinheiten der Formel (II) statistisch, alternierend, periodisch, oder in Blöcken eingebaut.

Bevorzugt werden die Struktureinheiten der Formel (II) von folgenden Grundkörpern abgeleitet:

- Diphenylaminderivate, die in 4,4'-Stellung ins Polymer eingebaut sind;
- Phenothiazin- bzw. Phenoxazinderivate, die in 3,7-Stellung ins Polymer eingebaut sind;
- Carbazolderivate, die in 3,6-Stellung ins Polymer eingebaut sind;
- Dihydrophenazinderivate, die in 2,6- bzw. 2,7-Stellung ins Polymer eingebaut sind;
- Dihydroacridinderivate, die in 3,7-Stellung ins Polymer eingebaut sind.

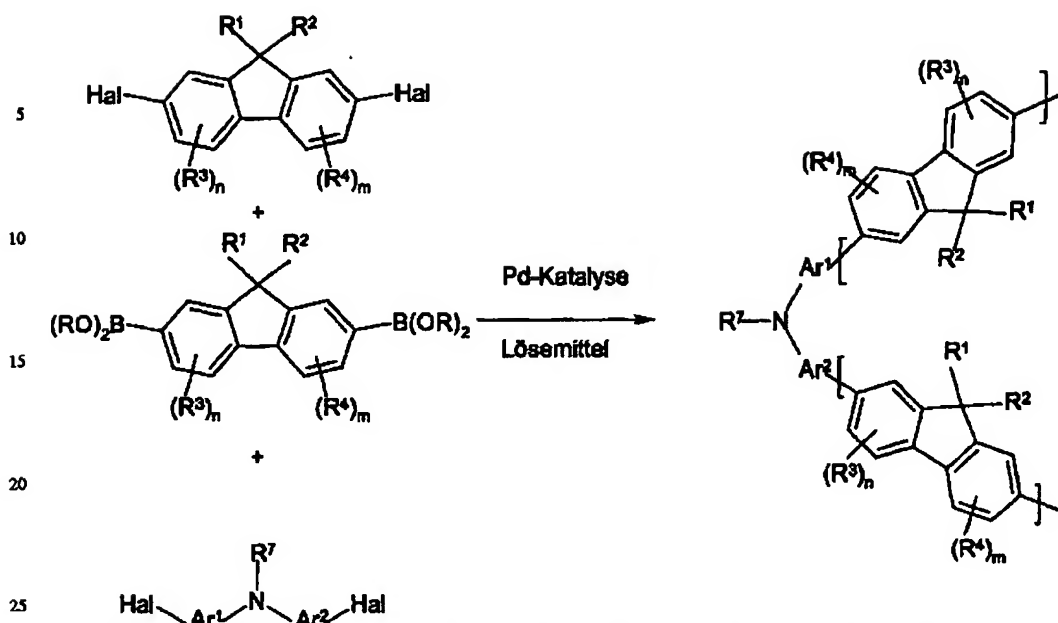
Die erfindungsgemäßen Polymere sind vorzugsweise Copolymere bestehend aus den Struktureinheiten der Formeln (I) und (II). In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das erfindungsgemäße Polymer auch verschiedene Struktureinheiten der Formel (I) und/oder (II) enthalten. Weiterhin sind auch Polymere bevorzugt, die noch andere, nicht unter die Struktureinheiten (I) oder (II) fallende Strukturen enthalten. Beispiele für derartige weitere Monomere sind 1,4-Phenylene und 4,4'-Biphenyle, die gegebenenfalls auch Substituenten tragen können, bevorzugt dabei verzweigte oder unverzweigte C_1 - C_{22} -Alkyl- oder Alkoxygruppen.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen im allgemeinen 10 bis 10.000, vorzugsweise 10 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 5000, ganz besonders bevorzugt 50 bis 1000 Wiederholeinheiten auf.

Besonders bevorzugt sind Polymere bei denen m, n gleich null sind, und weiterhin sind R^1 , R^2 beide gleich den oben definierten Alkylsubstituenten bzw. sind beide gleich den oben definierten Arylsubstituenten (die jedoch zueinander unterschiedlich sein können), bzw. R^1 entspricht einem Alkyl- und R^2 entspricht einem Arylsubstituenten.

Die erfindungsgemäßen Polymere lassen sich durch die unterschiedlichsten Reaktionen aufbauen. Bevorzugt sind jedoch einheitliche C-C-Kupplungsreaktion, z. B. Suzuki-Kondensation und Stille-Kondensation. Einheitliche C-C-Kupplungsreaktion soll in diesem Zusammenhang bedeuten, daß aus der Stellung der reaktiven Gruppen in den entsprechenden Monomeren die Verknüpfung in den Polymeren festgelegt ist. Dies ist besonders gut durch die o. g. Reaktionen, die sich wegen des sauberen Ablaufs sehr gut eignen, gegeben. Geeignet ist weiterhin die Nickel-katalysierte Kupplung von Halogenaromaten (Yamamoto-Kupplung). Weniger gut sind hingegen oxidative Verfahren (z. B. Oxidative Kupplung mit Fe(III)-Salzen) geeignet, da diese zu undefinierten Verknüpfungen führen. Aus oben gesagtem resultiert auch die bevorzugte Wahl der Monomere: diese stellen die entsprechenden Bishalogen-, Bispseudohalogen- (d. h. im Sinne dieser Erfindung z. B. Bis-Triflat, Bis-Nonatrat, Bis-Tosylat), Bisboronsäure-, Bisstannat-, Monohalogen-monoboronsäure-, Monohalogen-monostannatderivate der Verbindungen gemäß Formel (I) und Formel (II) dar.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Polymere ist beispielhaft durch das nachfolgende Schema 1 wiedergegeben:



Der Rest R bedeutet im vorstehenden Schema Wasserstoff oder einen beliebigen organischen Rest, vorzugsweise einen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind entsprechende Alkylreste, z. B. Methyl oder Butyl, gegebenenfalls können beide Reste verbrückt sein. Des weiteren kann R für einen aromatischen Rest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, der gegebenenfalls substituiert sein kann. Der Rest Hal steht für ein Halogenatom, beispielsweise Chlor, Brom, Iod.

In Schema 1 ist die Polymerisation via Suzuki-Kupplung angegeben. Es sei ausdrücklich darauf verwiesen, daß es sich hierbei nur um eine mögliche Ausführungsform handelt. Es sind natürlich auch andere Kombinationen von Boronsäuren und Halogenen/Pseudohalogenen ausführbar. Analog ist mit entsprechenden Zinnverbindungen auch die Polymerisation nach Stille durchzuführen.

Die Polymerisation gemäß Suzuki ist wie folgt vorzunehmen:

Die den Struktureinheiten der Formel (I) und (II) zugrunde liegenden Monomere (und gegebenenfalls weitere andere Monomere mit entsprechenden aktiven Abgangsgruppen) werden in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 200°C in Gegenwart eines Palladiumkatalysators zur Reaktion gebracht.

Dabei ist darauf zu achten, daß die Gesamtheit aller verwendeten Monomere ein möglichst ausgeglichenes Verhältnis an Boronsäurefunktionen zu Halogen- bzw. Pseudohalogenfunktionen aufweist. Es kann sich zudem als vorteilhaft erweisen, am Ende der Reaktion durch Endcapping mit monofunktionellen Reagenzien eventuell überschüssige reaktive Gruppen zu entfernen.

Zur Durchführung der angegebenen Reaktion mit Boronsäure(ester)n werden die aromatischen Borverbindungen, die aromatischen Halogenverbindungen, eine Base und katalytische Mengen des Palladiumkatalysators in Wasser oder in ein oder mehrere inerte organische Lösungsmittel oder vorzugsweise in eine Mischung aus Wasser und einem oder mehreren inerten organischen Lösungsmitteln gegeben und bei einer Temperatur von 0 bis 200°C , bevorzugt bei 30 bis 170°C , besonders bevorzugt bei 50 bis 150°C , insbesondere bevorzugt bei 60 bis 120°C für einen Zeitraum von 1 h bis 200 h, bevorzugt 5 h bis 150 h, besonders bevorzugt 24 h bis 120 h, gerührt. Es kann sich dabei auch als vorteilhaft erweisen, eine Art von Monomer (z. B. Bisboronsäurederivate) kontinuierlich oder diskontinuierlich über einen längeren Zeitraum langsam zuzudosieren, um damit das Molekulargewicht zu regeln. Das Rohprodukt kann nach dem Fachmann bekannten und dem jeweiligen Polymer angemessenen Methoden, z. B. mehrfaches Umfällen bzw. auch durch Dialyse gereinigt werden.

Für das beschriebene Verfahren geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Ether, z. B. Diethylether, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dioxolan, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Kohlenwasserstoffe, z. B. Hexan, iso-Hexan, Heptan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Ethylenglykol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Ketone, z. B. Aceton, Ethylmethylether, iso-Butylmethylether, Amide, z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Nitrile, z. B. Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, und Mischungen derselben.

Bevorzugte organische Lösungsmittel sind Ether, wie Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diisopropylether, t-Butylmethylether, Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Ethylenglykol, Ketone, wie Ethylmethylether, iso-Butylmethylether, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Mischungen derselben.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Ether, z. B. Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan, Toluol, Xylol, Alkohole, z. B. Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, tert.-Butanol und Mischungen derselben.

In einer besonders bevorzugten Variante werden bei dem beschriebenen Verfahren Wasser und ein oder mehrere Lö-

sungsmittel eingesetzt.

Beispiele sind Mischungen aus Wasser und Toluol, Wasser, Toluol und Tetrahydrofuran sowie Wasser, Toluol und Ethanol.

Basen, die bei dem beschriebenen Verfahren vorzugsweise Verwendung finden sind Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkali- und Erdalkalimetallacetate, Alkali- und Erdalkalimetallalkoholate, sowie primäre, sekundäre und tertiäre Amine.

Besonders bevorzugt sind Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate und Alkalimetallhydrogencarbonate. Insbesondere bevorzugt sind Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, sowie Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallhydrogencarbonate, wie Lithiumcarbonat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

Die Base wird bei dem angegebenen Verfahren bevorzugt mit einem Anteil von 100 bis 1000 Mol-%, besonders bevorzugt 100 bis 500 Mol-%, ganz besonders bevorzugt 150 bis 400 Mol-%, insbesondere 180 bis 250 Mol-%, bezogen auf Borgruppen, eingesetzt.

Der Palladiumkatalysator enthält Palladiummetall oder eine Palladium (0) oder (II) Verbindung und einen Komplexliganden, vorzugsweise einen Phosphanliganden. Die beiden Komponenten können eine Verbindung bilden, z. B. das besonders bevorzugte $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, oder getrennt eingesetzt werden.

Als Palladiumkomponente eignen sich beispielsweise Palladiumverbindungen, wie Palladiumketonate, Palladiumacetylacetonate, Nitrilpalladiumhalogenide, Olefinpalladiumhalogenide, Palladiumhalogenide, Allylpalladiumhalogenide und Palladiumbiscarboxylate, bevorzugt Palladiumketonate, Palladiumacetylacetonate, bis- η^2 -Olefinpalladiumdihalogenide, Palladium(II)halogenide, η^3 -Allylpalladiumhalogenid Dimere und Palladiumbiscarboxylate, ganz besonders bevorzugt Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0)[$\text{Pd}(\text{dba})_2$], $\text{Pd}(\text{dba})_2$, CHCl_3 , Palladiumbiscarboxylat, Bis(benzonitril)palladiumdichlorid, PdCl_2 , Na_2PdCl_4 , Dichlorobis(dimethylsulfoxid)palladium(II), Bis(acetonitril)palladiumdichlorid, Palladium-II-acetat, Palladium-II-propionat, Palladium-II-butanat und (1c,5c-Cyclooctadien)palladiumdichlorid.

Ebenso als Katalysator dienen kann Palladium in metallischer Form, im folgenden nur Palladium genannt, vorzugsweise Palladium in kolloidaler oder pulverisierter Form oder auf einem Trägermaterial, z. B. Palladium auf Aktivkohle, Palladium auf Aluminiumoxid, Palladium auf Bariumcarbonat, Palladium auf Bariumsulfat, Palladium auf Aluminiumsilikaten, wie Montmorillonit, Palladium auf SiO_2 und Palladium auf Calciumcarbonat, jeweils mit einem Palladiumgehalt von 0,5 bis 10 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Palladium in pulverisierter Form, Palladium auf Aktivkohle, Palladium auf Barium- und/oder Calciumcarbonat und Palladium auf Bariumsulfat, jeweils mit einem Palladiumgehalt von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt ist Palladium auf Aktivkohle mit einem Palladiumgehalt von 5 oder 10 Gew.-%.

Der Palladiumkatalysator wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Anteil von 0,01 bis 10 Mol-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Mol-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Mol-%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 1,5 Mol-%, bezogen auf die Halogengruppen, eingesetzt.

Für das Verfahren geeignete Liganden sind beispielsweise Phosphane, wie Trialkylphosphane, Tricycloalkylphosphane, Triarylphosphane, wobei die drei Substituenten am Phosphor gleich oder verschieden, chiral oder achiral sein können und wobei einer oder mehrere der Liganden die Phosphorgruppen mehrerer Phosphane verknüpfen können und wobei ein Teil dieser Verknüpfung auch ein oder mehrere Metallatome sein können.

Beispiele für im Rahmen des hier beschriebenen Verfahrens verwendbare Phosphane sind Trimethylphosphan, Tributylphosphan, Tricyclohexylphosphan, Triphenylphosphan, Tritolylphosphan, Tris-(4-dimethylaminophenyl)phosphan, Bis(diphenylphosphano)methan, 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphano)propan und 1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen. Weitere geeignete Liganden sind beispielsweise Diketone, z. B. Acetylaceton und Octafluoracetylaceton und tert. Amine, z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin und Triisopropylamin.

Bevorzugte Liganden sind Phosphane und Diketone, besonders bevorzugt sind Phosphane.

Ganz besonders bevorzugte Liganden sind Triphenylphosphan, 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphano)propan und 1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen, insbesondere Triphenylphosphan. Für das Verfahren weiterhin geeignet sind wasserlösliche Liganden, die beispielsweise Sulfonsäuresalz- und/oder Sulfonsäurereste und/oder Carbonsäuresalz- und/oder Carbonsäurereste und/oder Phosphonsäuresalz und/oder Phosphonsäurereste und/oder Phosphoniumgruppen und/oder Peralkylammoniumgruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Polyethergruppen mit geeigneter Kettenlänge enthalten.

Bevorzugte Klassen von wasserlöslichen Liganden sind mit den obigen Gruppen substituierte Phosphane, wie Trialkylphosphane, Tricycloalkylphosphane, Triarylphosphane, Dialkylarylphosphane, Alkyldiarylphosphane und Heteroarylphosphane wie Tripyridylphosphan und Trifurylphosphan, wobei die drei Substituenten am Phosphor gleich oder verschieden, chiral oder achiral sein können und wobei einer oder mehrere der Liganden die Phosphorgruppen mehrerer Phosphane verknüpfen können und wobei ein Teil dieser Verknüpfung auch ein oder mehrere Metallatome sein können, Phosphite, Phosphinigsäureester und Phosphonigsäureester, Phosphole, Dibenzophosphole und Phosphoratome enthaltende cyclische bzw. oligo- und polycyclische Verbindungen.

Der Ligand wird bei dem Verfahren mit einem Anteil von 0,1 bis 20 Mol %, bevorzugt 0,2 bis 15 Mol %, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Mol %, insbesondere bevorzugt 1 bis 6 Mol %, bezogen auf die aromatischen Halogengruppen, eingesetzt. Es können gegebenenfalls auch Mischungen zweier oder mehrerer verschiedener Liganden eingesetzt werden.

Vorteilhafte Ausführungsformen des beschriebenen Verfahrens der Suzuki-Variante sind für niedermolekulare Kupplungen z. B. in WO 94/101 05, EP-A-679 619, WO-A-694 530 und PCT/EP 96/03154 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Sie gelten durch Zitat als Bestandteil der Beschreibung dieser Anmeldung.

Die Polymerisation gemäß Stille ist wie folgt vorzunehmen:

Die den Struktureinheiten der Formel (I) und (II) zugrundeliegenden Monomeren (und gegebenenfalls weitere zusätzliche Monomere mit entsprechenden aktiven Abgangsgruppen) werden in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 200°C in Gegenwart eines Palladiumkatalysators zur Reaktion gebracht. Dabei ist darauf zu achten, daß die Gesamtheit aller verwendeten Monomere ein ausgeglichenes Verhältnis an Zinnorganylfunktionen zu

Halogen- bzw. Pseudohalogenfunktionen aufweist.

Ein Überblick über diese Reaktion findet sich z. B. bei J. K. Stille, Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508.

Zur Durchführung des Verfahrens werden bevorzugt aromatische Zinnverbindungen, aromatische Halogenverbindungen, in ein oder mehrere inerte organische Lösungsmittel gegeben und bei einer Temperatur von 0°C bis 200°C, bevorzugt bei 30°C bis 170°C, besonders bevorzugt bei 50°C bis 150°C, insbesondere bevorzugt bei 60°C bis 120°C für einen Zeitraum von 1 h bis 200 h, bevorzugt 5 h bis 150 h, besonders bevorzugt 24 h bis 120 h, geführt. Es kann sich dabei auch als vorteilhaft erweisen, eine Art von Monomer (z. B. ein Bisstannylderivat) kontinuierlich oder diskontinuierlich über einen längeren Zeitraum langsam zuzudosieren, um damit das Molekulargewicht zu regeln. Das Rohprodukt kann nach dem Fachmann bekannten und dem jeweiligen Polymer angemessenen Methoden, z. B. mehrfaches Umfüllen bzw. auch durch Dialyse gereinigt werden.

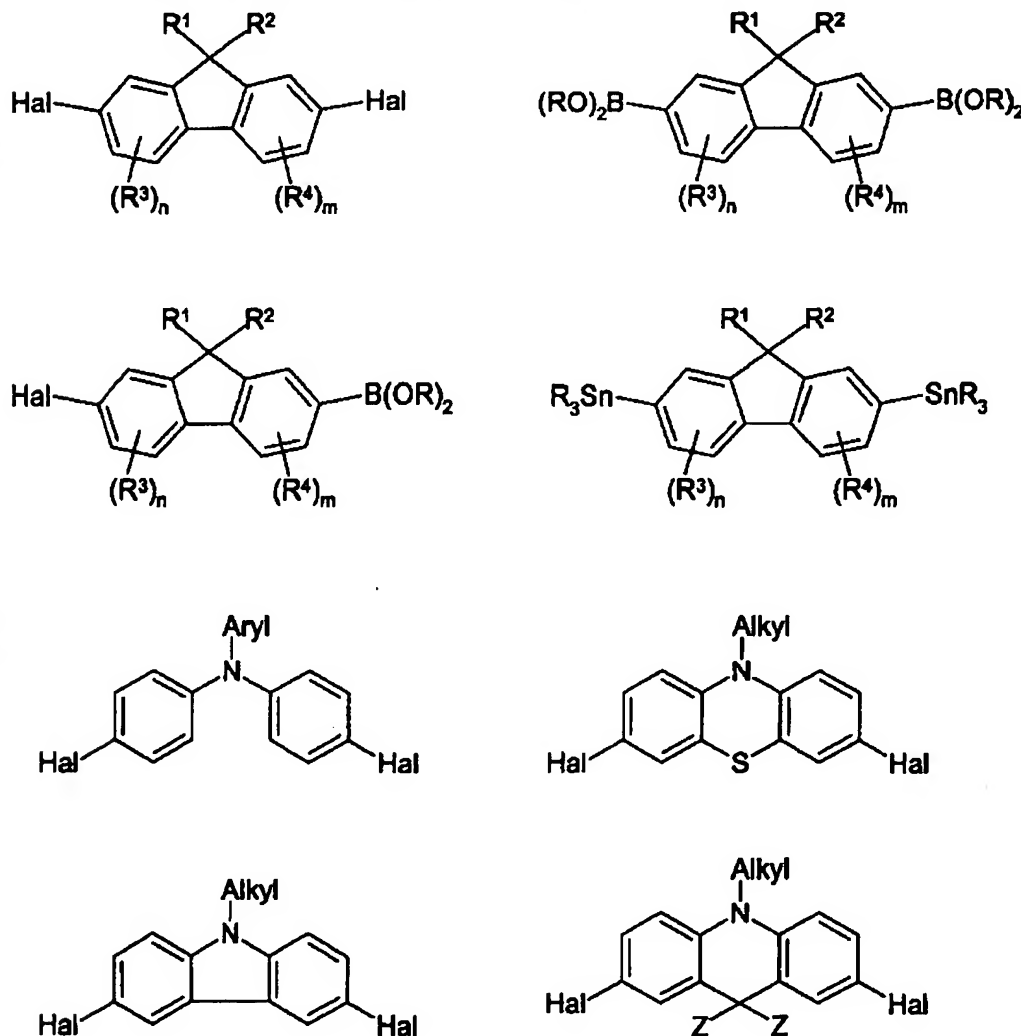
Für das beschriebene Verfahren geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Ether, z. B. Diethylether, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dioxolan, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Kohlenwasserstoff, z. B. Hexan, iso-Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Ethylenglykol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Ketone, z. B. Aceton, Ethylmethylketon, iso-Butylmethylketon, Amide, z. B. Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Nitrile, z. B. Acetonitril, Propionitril, Butyronitril und Mischungen derselben.

Bevorzugte organische Lösungsmittel sind Ether, wie Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diisopropylether, Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Ethylenglykol, Ketone, wie Ethylmethylketon, oder Amide, wie DMF.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Amide, ganz besonders bevorzugt ist DMF.

Die Palladium- und die Phosphinkomponente sind analog zu der Beschreibung für die Suzuki-Variante zu wählen.

Beispielhafte Monomere sind im nachfolgenden Schema 2 aufgeführt:



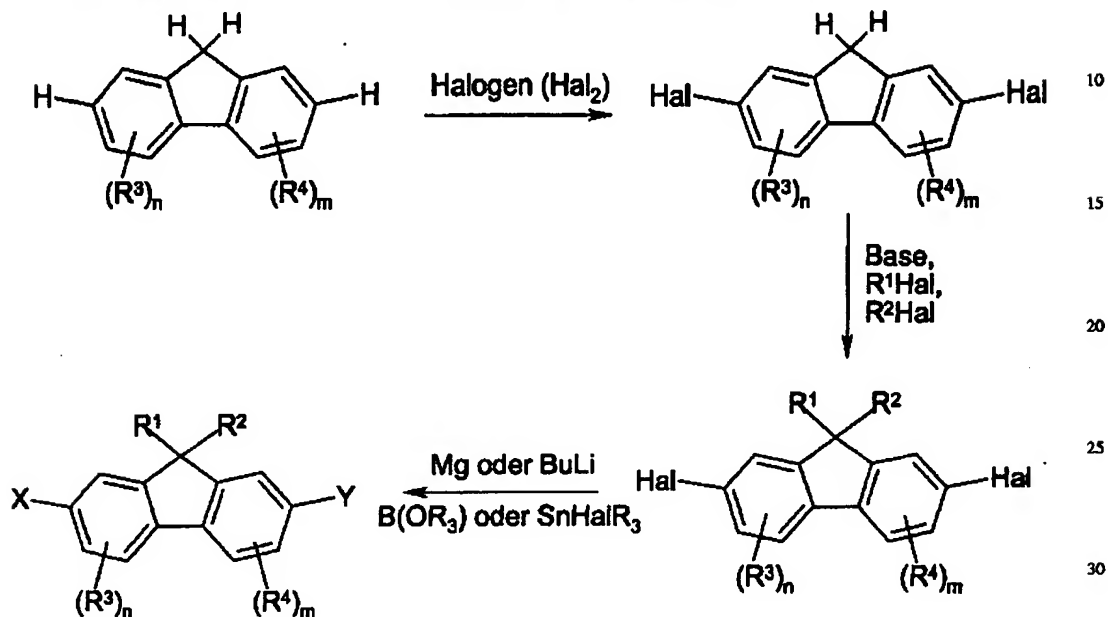
Die Reste Z sind gleich oder verschieden und stehen für Wasserstoff, ein Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bei-

spielsweise Alkyl, Aryl, Alkoxy, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkoxy oder Alkoxyaryl.

Die geeigneten Monomere sind beispielhaft wie im folgenden Schema beschrieben zu synthetisieren:

A) 9,9-Dialkylfluorenmonomere

Derartige Monomere sind beispielsweise gemäß dem folgenden Schema 3 zu synthetisieren:



$X, Y = \text{B(OR)}_2, \text{Hal}, \text{SnR}_3$

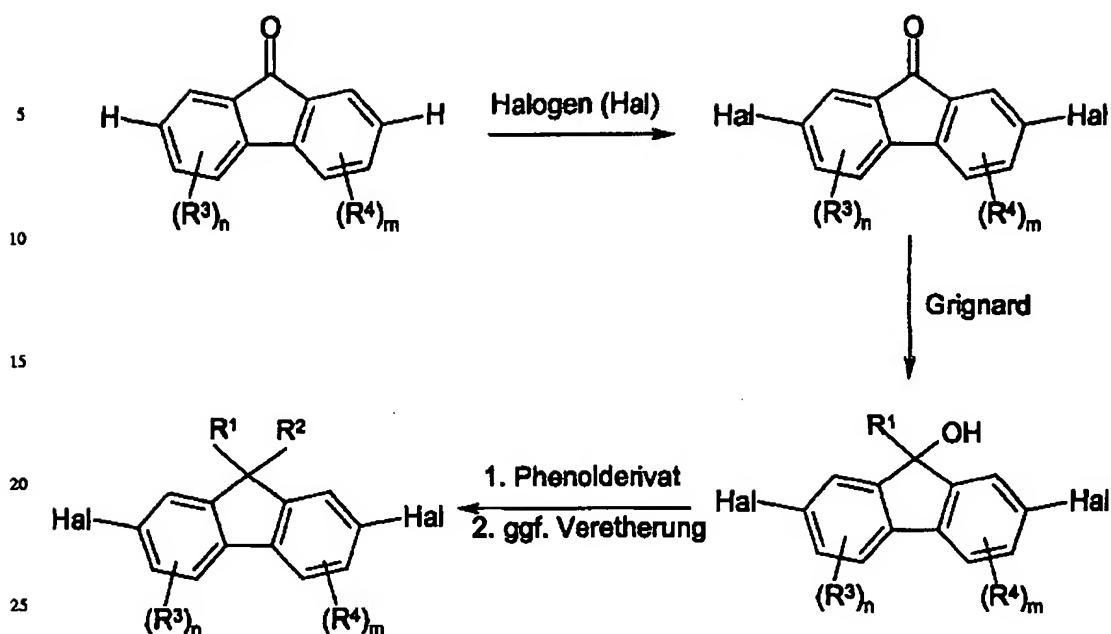
Im vorstehenden Schema haben die Reste R und Hal die oben genannten Bedeutungen.

Demzufolge sind einfache Fluorenderivate zu halogenieren. Für $m, n = 0$ ist dies die Halogenierung von Fluoren. 2,7-Dibromfluoren ist kommerziell erhältlich (z. B. Aldrich). Anschließend können zwei gleiche oder auch zwei verschiedene Alkylketten an der 9-Position durch Deprotonierung und anschließender nucleophile Substitution mit geeigneten Alkylhalogeniden eingeführt werden. Dies kann beispielsweise gemäß den Beschreibungen in WO 97/05184 und WO 97/33323 geschehen.

Die dadurch erhaltenen Verbindungen (Bishalogenfluorenderivate) sind bereits als Monomere verwendbar. Durch eine weitere Umsetzung (Metallierung mit anschließender Reaktion entweder mit Borsäureester oder Trialkylzinnhalogenid) sind weitere Monomere zu gewinnen: Fluorenbisboronsäurederivate, Fluorenbisstannate bzw. bei entsprechender Stöchiometrie auch Monohalogenfluorenmonoboronsäurederivate bzw. Monohalogenfluorenmonostannate. Diese letztgenannten Umsetzungen können nach Standardverfahren durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in WO 98/27136 beschrieben sind.

B) 9-Alkyl-9-arylfluorenmonomere

Derartige Monomere sind beispielsweise gemäß dem nachfolgenden Schema 4 zu synthetisieren:

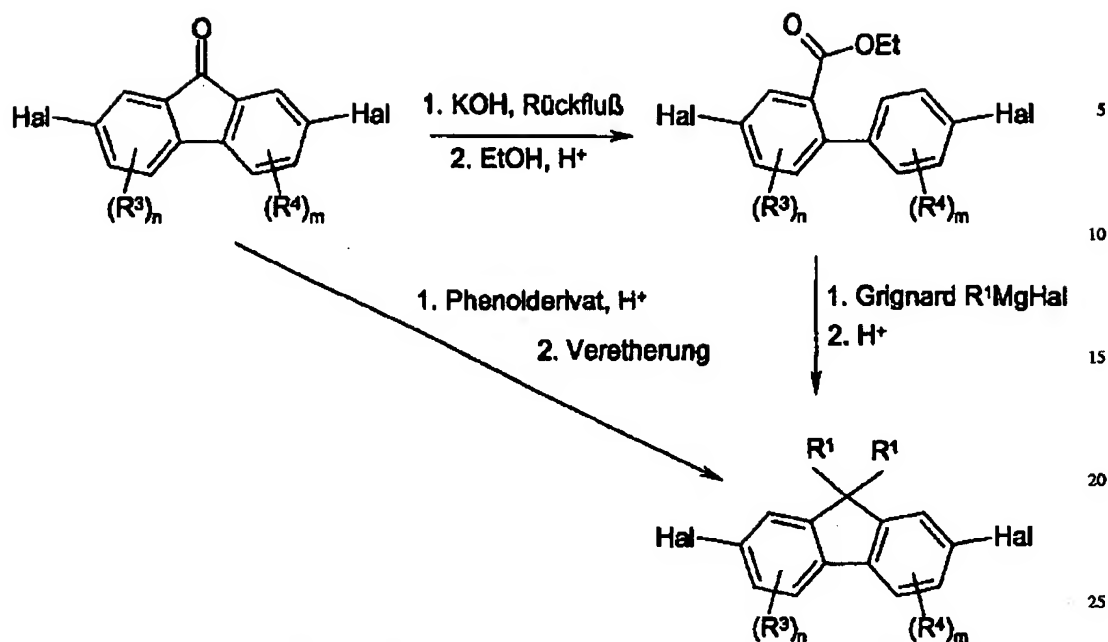


Demzufolge sind einfache Fluorenonderivate zu halogenieren. Für $m, n = 0$ ist dies die Halogenierung von Fluorenon. 2,7-Dibromfluorenon beispielsweise ist kommerziell erhältlich (z. B. Aldrich). Anschließend kann eine Alkylkette via Standard-Grignard-Reaktion eingeführt werden. Dies kann beispielsweise gemäß den Beschreibungen im Organikum (15. Auflage, 1977, Seite 623) geschehen. Anschließend kann ein Phenolderivat sauer katalysiert addiert werden. Dies kann analog den Beschreibungen in WO 92/07812 geschehen. Die dadurch erhaltene Verbindung kann noch verethert werden. Dies kann z. B. der Williamson'schen Methode folgend geschehen (vgl. Organikum, 15. Auflage, 1977, Seite 253).

Wie schon bei den 9,9-Dialkylfluorenonmonomeren ist hier eine weitere Umsetzung zu den entsprechenden Fluorenbisboronsäurederivaten, Fluorenbisstannaten bzw. Monohalogenfluorenonboronsäurederivaten bzw. Monohalogenfluorenonstannaten möglich.

C) 9,9-Diarylfluorenonmonomere

Derartige Monomere sind beispielsweise gemäß den beiden im nachfolgenden Schema 5 beschriebenen Wegen zu synthetisieren:



Ausgehend von bishalogenierten Fluorenonderivaten (vgl. Beschreibung zu Schema 4) können zunächst als Zwischenprodukt 4,4'-Dihalogenbiphenyl-2-carbonsäureesterderivate durch basische Ringöffnung mit anschließender Veresterung erhalten werden. Diese Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Aryl-Grignard-Reagenzien und anschließende sauer katalysierte Cyclisierung zu den gewünschten Fluorenmonomeren umgesetzt werden. Alternativ kann auch gleich das bishalogenierte Fluorenonderivat mit Phenolderivaten gemäß WO 92107812 umgesetzt und anschließend durch Veretherung zu gewünschten Fluorenmonomeren umgesetzt werden. Wie schon bei den 9,9-Dialkylfluorenmonomeren ist hier eine weitere Umsetzung zu den entsprechenden Fluorenbisboronsäurederivaten, Fluorenbisstannaten bzw. Monohalogenfluorenmonoboronsäurederivaten bzw. Monohalogenfluorenmonostannaten möglich.

D) Monomere die der Struktureinheit der Formel (II) zugrunde liegen

Wie oben beschrieben fallen die Struktureinheiten nach Formel (II) generell unter die Bezeichnung der Diaryl- bzw. Triaryllamine (bzw. der daraus abgeleiteten Heterocyclen).

Die Darstellung dieser Elemente ist daher relativ einfach:

Ausgehend von entsprechenden kommerziell erhältlichen Vorstufen (z. B. Diphenylamin, Phenothiazin, Carbazol) sind durch einfache Umsetzungen (z. B. Alkylierung oder Arylierung der N-H-Bindung) und Weiterverarbeitung (z. B. Halogenierung) verwendbare Monomere herzustellen.

Wie schon bei den 9,9-Dialkylfluorenmonomeren ist hier eine weitere Umsetzung zu den entsprechenden Diarylaminbisboronsäurederivaten, Diarylaminbisstannaten bzw. Monohalogen diarylaminmonoboronsäurederivaten bzw. Monohalogen diarylaminmonostannaten möglich.

Damit ist nun gezeigt, daß Monomere, die bevorzugt durch die oben beschriebenen Polymerisationsmethoden zu erfindungsgemäßen Polymeren umgesetzt werden können, leicht zugänglich sind.

Die so erhaltenen Polymere eignen sich ganz besonders bevorzugt als organischer Halbleiter und insbesondere als Elektrolumineszenzmaterialien.

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer Elektrolumineszenzvorrichtung Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abstrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers als Elektrolumineszenzmaterial sowie als organischer Halbleiter.

Um als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung zu finden, werden die erfindungsgemäßen Polymere im allgemeinen nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Eintauchen (Dipping) oder Lackschleudern (Spincoating), in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

Der allgemeine Aufbau solcher Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629 beschrieben. Polymere enthaltende Elektrolumineszenzvorrichtungen sind beispielsweise in WO 90/13148 oder EP-A-0,443,861 beschrieben.

Sie enthalten üblicherweise eine elektrolumineszierende Schicht zwischen einer Kathode und einer Anode, wobei

mindestens eine der Elektroden transparent ist. Zusätzlich können zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Kathode eine oder mehrere Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportschichten eingebracht sein und/oder zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Anode eine oder mehrere Lochinjektions- und/oder Lochtransportschichten eingebracht sein. Als Kathode können vorzugsweise Metalle oder metallische Legierungen, z. B. Ca, Sr, Ba, Mg, Al, In, Mg/Ag dienen. Als Anode können Metalle, z. B. Au, oder andere metallisch leitende Stoffe, wie Oxide, z. B. ITO (Indiumoxid/Zinnoxid) auf einem transparentem Substrat, z. B. aus Glas oder einem transparenten Polymer, dienen.

Im Betrieb wird die Kathode auf negatives Potential gegenüber der Anode gesetzt. Dabei werden Elektronen von der Kathode in die Elektroneninjektionsschicht-/Elektronentransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert. Gleichzeitig werden Löcher von der Anode in die Lochinjektionsschicht/Lochtransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert. Die injizierten Ladungsträger bewegen sich unter dem Einfluß der angelegten Spannung durch die aktiven Schichten aufeinander zu. Dies führt an der Grenzfläche zwischen Ladungstransportschicht und lichtemittierender Schicht bzw. innerhalb der lichtemittierenden Schicht zu Elektronen/Loch-Paaren, die unter Aussendung von Licht rekombinieren. Die Farbe des emittierten Lichtes kann durch die als lichtemittierende Schicht verwendeten Materialien variiert werden.

Elektrolumineszenzvorrichtungen finden Anwendung z. B. als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, monochromen oder multichromen Matrixdisplays, Hinweisschilder, in elektrooptischen Speicher und in optoelektronischen Kopplern.

In der vorliegenden Anmeldung sind verschiedene Dokumente zitiert, beispielsweise um das technische Umfeld der Erfindung zu illustrieren. Auf alle diese Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen, sie gelten durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

A) Synthese der Monomere

1. Herstellung der erfindungsgemäßen Monomere

Beispiel M1

Darstellung von 3,7-Dibrom-10-(2-ethylhexyl)phenothiazin

Unter Schutzgas wurden 20 g (100.4 mmol) Phenothiazin in 160 ml trockenem THF gelöst und vorsichtig mit 4.0 g (133.4 mmol) 80%igem NaH versetzt. Es wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. 23.8 ml 2-Ethylhexylbromid (133 mmol) wurden unter Rühren zugegeben und die Mischung wurde 5 h zum Rückfluß erhitzt. Es wurden vorsichtig 20 ml Ethanol zugegeben und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde durch fraktionierende Vakuumdestillation (0.12 mbar, 128°C) gereinigt. Es wurden 21.6 g (69.4 mmol, 69%) 10-(2-Ethylhexyl)phenothiazin als viskoses Öl erhalten.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] δ = 7.18 (m, 4H, H-Arom); 6.89 (m, 4H, H-Arom); 3.73 (d, J = 7.2 Hz, 2H, CH₂-N); 2.00–1.88 (m, 1H, H-C(2)); 1.5–1.2 (m, 8H, 4 × Methylen-H); 0.87 (2 × t, J = 7.3 Hz, 6H, 2 × CH₃).

Das Intermediat wurde weiter zu 3,7-Dibrom-10-(2-ethylhexyl)phenothiazin umgesetzt:

Eine Lösung von 15.6 g (50 mmol) 10-(2-Ethylhexyl)phenothiazin in 25 ml Chloroform wurde innerhalb von 10 Minuten bei Raumtemperatur mit 5.4 ml (105 mmol) Brom in 10 ml Chloroform versetzt. Die Lösung wurde nach beendeter Zugabe noch 1 h refluxiert. Nach Abkühlen wurde zweimal mit je 20 ml ges. wässrige Na₂SO₃ Lösung und einmal mit 50 ml Wasser gewaschen. Es wurde mit Aktivkohle versetzt, kurz aufgekocht und filtriert. Dann wurde mit Chloroform über eine 5 cm Kieselgelsäule filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde durch fraktionierende Destillation (0.01 mbar, 160°C) gereinigt. Man erhielt 20.1 g (42.8 mmol, 86%) 3,7-Dibrom-10-(2-ethylhexyl)phenothiazin als leicht gelbes Öl.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] δ = 7.24–7.23 (m, 4H, H-Arom); 6.71–6.69 (m, 2H, H-Arom); 3.63 (d, J = 7.2 Hz, 2H, CH₂-N); 1.91–1.82 (m, 1H, H-C(2)); 1.50–1.20 (m, 8H, 4 × Methylen-H); 0.86 (2 × t, J = 7.2 Hz, 6H, 2 × CH₃).

Beispiel M2

Darstellung von 4,4'-Dibromtriphenylamin

Die Darstellung erfolgte analog zu K. Haga et al. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1986, 59, 803-7:

3.10 g (10.4 mmol) Bis(4-bromphenyl)amin (J. Berthelot et al. Can. J. Chem., 1989, 67, 2061), 1.28 g Cyclohexan-1,4-dion (11.4 mmol) und 2.17 g (11.4 mmol) p-Toluolsulfonsäure Hydrat wurden in 50 ml Toluol am Wasserabscheider erhitzt. Nach 12 h Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel entfernt und durch Säulenchromatographie (Hexan/Essigsäureethylester 4 : 1) gereinigt. Es wurden 3.82 g (9.46 mmol, 91%) 4,4'-Dibromotriphenylamin als viskoses Öl erhalten.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] δ = 7.01–6.95 (m, 5H), 6.88, 6.74 (AA'BB', 4+4H).

2. Herstellung weiterer Comonomere

Beispiel CM1

Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-bis-(2-ethylhexyl)fluoren

Die Darstellung erfolgte in Analogie zu Beispiel 1 in WO 97/05184. Das Produkt (84% Ausbeute) konnte durch dop-

pelte Destillation an einem Kurzwegverdampfer [10^{-3} mbar; 1. Destillation (zum Abtrennen überschüssigen Ethylhexylbromids und restlichem DMSO) 100°C ; 2. Destillation: 155°C] als hochviskoses hellgelbes Öl gewonnen werden.
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): [ppm] $\delta = 7.54\text{--}7.43$ (m, 6H, H-Aryl); 1.93 (d mit Fs., 4H, $J = 4.0$ Hz); $1.0\text{--}0.65$ (m, 22H, H-Alkyl); $0.58\text{--}0.45$ (m, 8H, H-Alkyl).

Beispiel CM2

Darstellung von 9,9-Bis-(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-bisboronsäure-bisglykolester

Magnesium (6.32 g, 0.26 mol) wurde in 10 ml THF vorlegt, mit etwas Jod versetzt und ein paar Tropfen 2,7-Dibrom-9,9-bis-(2-ethylhexyl)fluoren zugegeben. Das Anspringen der Reaktion war durch starke Exothermie erkennbar. Anschließend wurde parallel die restliche Menge des Bisbromids (insgesamt 68.56 g, 0.125 mol) und 300 ml THF zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde für ca. 5 h refluxiert. Es waren nur noch geringe Mengen Mg-Späne zu erkennen. Parallel dazu wurde Borsäuretrimethylester (28.6 g, 0.27 mol) in THF (200 ml) vorgelegt und auf -70°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Grignardlösung langsam zugegeben. Anschließend wurde langsam über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt.

Die Reaktionslösung wurde auf 300 ml Eiswasser und 10 ml Schwefelsäure konz. gegeben und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde noch $1 \times$ mit Wasser gewaschen (neutral). Nach Trocknung über Na_2SO_4 wurde einrotiert. Das Rohprodukt wurde mit Hexan (500 ml) ausgetrieben. Dadurch wurde die rohe Bisboronsäure (diese enthält variable Mengen verschiedene Anhydride) erhalten. Diese wurde direkt durch Refluxieren (12 h) in Toluol mit Ethylenglykol und Schwefelsäure am Wasserabscheider verestert.

Ausbeute über beide Stufen: 70–85%. Reinheit (NMR) $>98.5\%$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): (NMR-Signale stark verbreitert bzw. verdoppelt wg. Diastereomerie) $\delta = 7.86$ (m, 2H, H-1), 7.79 (m, 2H, H-3), 7.73 (d, 2H, H-4, $J = 8$ Hz), 4.38 (s (br), 8H, O- CH_2), 2.02 (m, 4H, C- CH_2), 0.75 (m (br), 22H, H-Alkyl), 0.47 (m (br), 8H, H-Alkyl).

B) Synthese der Polymere

Beispiel P1

Copolymerisation von 9,9-Bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-bisboronsäure-bisglykolester, 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren und 5 Mol-% 3,7-Dibromo-10-(2-ethylhexyl)phenothiazin durch Suzuki-Reaktion (Polymer P1)

9.872 g (18.00 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren, 10.608 g (20.00 mmol) 9,9-Bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-bisboronsäurediethylenglykolester, 938 mg (2 mmol) 3,7-Dibromo-10-(2-ethylhexyl)phenothiazin, 11.61 g (84 mmol) K_2CO_3 , 40 ml Toluol, 20 ml Wasser und 1 ml Ethanol wurden 30 min durch Durchleiten von N_2 entgast. Anschließend wurde 350 mg (0.3 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ unter Schutzgas zugegeben. Die Suspension wurde unter N_2 -Überlagerung bei 87°C Innentemperatur (leichter Rückfluß) kräftig gerührt. Nach 4 Tagen wurden weitere 0.40 g 9,9-Bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-bisboronsäurediethylenglykolester zusetzen. Nach weiteren 6 Stunden Erhitzen wurden 0.5 ml Brombenzol zugesetzt und noch 3 h zum Rückfluß erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde mit 200 ml Toluol verdünnt, die Lösung wurde mit 200 ml 2% wäßrige NaCN 3 h ausgeführt. Dabei hellte sich die Mischung nahezu vollständig auf. Die organische Phase wurde mit H_2O gewaschen und durch Zusetzen in 800 ml Ethanol gefällt.

Das Polymer wurde in 250 ml THF 1 h bei 40°C gelöst, mit 300 ml MeOH ausgefällt, gewaschen und im Vakuum getrocknet (7.70 g). In 200 ml THF/250 ml Methanol wurde ein weiteres Mal umgefällt, abgesaugt und bis zur Massenkonzanz getrocknet. Man erhielt 4.87 g (12.7 mmol, 32%) des Polymeren P1 als leicht gelben Feststoff.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): [ppm] $\delta = 8.1\text{--}7.3$ (m, 6H Fluoren+5% von 4H Phenothiazin); 7.0 (m, 5% von 2H Phenothiazin); 3.85 (m, 5% von 2H, N- CH_2 Phenothiazin), 2.15 (br. s, 4H $\text{CH}_2\text{-C}(9)$); $1.1\text{--}0.4$ (m, 30H, Alkyl-H+5% von 15H, Alkyl-H-Phenothiazin). Durch Integration und Vergleich der Signale bei 3.85 ppm und 2.15 ppm wurde ein Gehalt an Phenothiazin Gruppierungen von 5% ermittelt; dies entspricht dem eingesetzten Verhältnis der Monomere.

GPC: THF+0.25% Oxalsäure; Säulensatz SDV 500, SDV 1000, SDV 10.000 (Fa. PPS), 35°C , UV Detektion 254 nm:

$M_w = 92.000$ g/mol, $M_n = 54.000$ g/mol.

UV-Vis (Film): $\lambda_{\text{max}} = 376$ nm

PL (Film): $\lambda_{\text{max}} = 472$ nm

Beispiel P2

Copolymerisation von 9,9-Bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-bisboronsäure-bisglykolester, 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren und 25 mol% 3,7-Dibromo-10-(2-ethylhexyl)phenothiazin durch Suzuki-Reaktion (Polymer P2)

5.485 g (10.00 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren, 10.608 g (20.00 mmol) 9,9-Bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-bisboronsäurediethylenglykolester, 4.693 g (10 mmol) 3,7-Dibromo-10-(2-ethylhexyl)phenothiazin, 11.61 g (84 mmol) K_2CO_3 und 350 mg (0.3 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wurden in 40 ml Toluol, 20 ml Wasser und 1 ml Ethanol umgesetzt wie in Beispiel P1 beschrieben. Nach analoger Aufarbeitung und dreimaliger Umfällung aus THF/Methanol erhielt man 4.76 g (12.9 mmol, 32%) des Polymeren P2 als gelben Feststoff.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): [ppm] $\delta = 7.9\text{--}7.3$ (m, 6H Fluoren+25% von 4H Phenothiazin); 7.0 (br. m, 25% von 2H Phenothiazin); 3.84 (m, 25% von 2H, N- CH_2 Phenothiazin); 2.07 (br. s, 4H $\text{CH}_2\text{-C}(9)$ -Fluoren), $1.7\text{--}0.4$ (m, 30H, Alkyl-H+25% von 15H, Alkyl-H-Phenothiazin). Durch Integration und Vergleich der Signale bei 3.84 ppm und 2.07 ppm wurde ein

Gehalt an Phenothiazin Gruppierungen von 25% ermittelt; dies entspricht dem eingesetzten Verhältnis der Monomere.
GPC: THF+0.25% Oxalsäure; Säulensatz SDV 500, SDV 1000, SDV 10.000 (Fa. PPS), 35°C, UV Detektion 254 nm:
 $M_w = 72.000$ g/mol, $M_n = 43.000$ g/mol.

UV-Vis (Film): $\lambda_{max} = 373$ nm

5 PL (Film): $\lambda_{max} = 480$ nm

Beispiel P3

10 Copolymerisation von 9,9-Bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-bisboronsäure-bisglycolester, 2,7-Dibrom-9-(2,5-dimethylphenyl)-9-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)fluoren und 10 mol% 4,4'-Dibromotriphenylamin durch Suzuki-Reaktion (Polymer P3)

8.775 g (16.00 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren, 10.608 g (20.00 mmol) 9,9-Bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-bisboronsäurediethylenglycolester, 1.612 g (4 mmol) 4,4'-Dibromotriphenylamin, 11.61 g (84 mmol) K_2CO_3 und 350 mg (0.3 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ wurden in 40 ml Toluol, 20 ml Wasser und 1 ml Ethanol umgesetzt wie in Beispiel P1 beschrieben. Nach analoger Aufarbeitung und dreimaliger Umfällung aus THF/Methanol erhielt man 5.89 g (15.7 mmol, 39%) des Polymeren P3 als leicht beigen Feststoff.

1H NMR ($CDCl_3$): [ppm] $\delta = 7.9-7.0$ (m, 6H Fluoren+10% von 11H Triphenylamin), 6.85 (br. m, 10% von 2H Triphenylamin), 2.12 (br. s, 4H $CH_2-C(9)$ -Fluoren), 1.2-0.4 (m, 30H, Alkyl-H).

20 GPC: THF+0.25% Oxalsäure; Säulensatz SDV 500, SDV 1000, SDV 10.000 (Fa. PPS), 35°C, UV Detektion 254 nm:
 $M_w = 110.000$ g/mol, $M_n = 67000$ g/mol.

UV-Vis (Film): $\lambda_{max} = 375$ nm

PL (Film): $\lambda_{max} = 419$ nm, 447 nm

Vergleichsbeispiele

Beispiel V1

30 Suzuki-Polymerisation von 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren und 9,9-Bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-bisboronsäurebisglycolester (Polymer V1), Herstellung von Poly-2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]

8.227 g (15.00 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren, 7.956 g (15.00 mmol) 9,9-Bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-bisboronsäurediethylenglycolester, 8.71 g (63 mmol) K_2CO_3 , 25 ml Toluol und 15 ml Wasser wurden 30 min durch Durchleiten von N_2 entgast. Anschließend wurde 230 mg (0.2 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ unter Schutzgas zugegeben. Die Suspension wird unter N_2 -Überlagerung bei 87°C Innentemperatur (leichter Rückfluß) kräftig gerührt. Nach 2 Tagen wurden weitere 20 ml Toluol zugegeben, nach weiteren 2 Tagen wurden weitere 0.20 g 9,9-Bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-bisboronsäurediethylenglycolester zusetzen. Nach weiteren 6 Stunden wurden 0.5 ml 4-Bromfluorbenzol zugesetzt und noch 3 h zum Rückfluß erhitzt.

Die Aufarbeitung erfolgte wie unter Beispiel P1 angegeben. Man erhielt 3.85 g (9.9 mmol, 33%) des Polymers V1 als leicht beigen Feststoff.

1H NMR ($CDCl_3$): [ppm] $\delta = 7.9-7.3$ (m, 6H, H-Arom); 2.15 (br. s, 4H, C(9)- CH_2); 1.1-0.4 (m, 30H, H-Alkyl).

GPC: THF+0.25% Oxalsäure; Säulensatz SDV 500, SDV 1000, SDV 10.000 (Fa. PPS), 35°C, UV Detektion 254 nm:
 $M_w = 70.000$ g/mol, $M_n = 34.000$ g/mol.

UV-Vis (Film): $\lambda_{max} = 376$ nm

45 PL (Film): $\lambda_{max} = 420$ nm, 444 nm

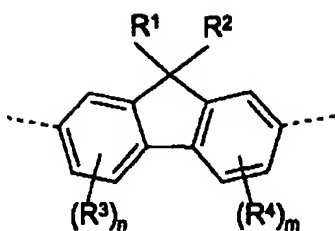
C) Verwendung der Polymere P1 bis P3 bzw. V1 und V2 als EL-Materialien

50 Alle 5 genannten Polymere sind in der Anordnung ITO//PEDOT(100 nm)//Polymer (80 nm)//Ca (5 nm) - Ag (100 nm) bei Anlegung eines äußeren Feldes zur Elektrolumineszenz befähigt. Es stellt sich dabei jedoch heraus, daß vor allem Polymere P1 und P3 (die zu V1 und V2 ähnliche PL-Effizienz aufweisen), bereits bei deutlich niedrigeren Spannungen (in der gewählten - nicht hinsichtlich des Aufbaus und der Herstellung optimierten - Labor-Versuchsanordnung: bei 5.5 bzw. 4.8 V im vgl. zu 8 bzw. 7.7 V) die für die Ausstrahlung von Licht mit der Helligkeit 200 Cd/m^2 ausreichende Stromdichte erbringen. In diesem Zusammenhang sei darauf explizit hingewiesen, daß es sich hier noch um Ergebnisse handelt, die mit Labor-Versuchsanordnungen erzielt wurden. Diese lassen sich üblicherweise noch deutlich unter optimalen Bedingungen verbessern. Die bisher benötigten Spannungen sollten im Laufe der Device-Optimierung noch deutlich zu senken sein. Die Polymere P1 und P3 zeigen jedoch den gewünschten Effekt, daß niedrigere Spannung für gleiche Helligkeit benötigt wird.

60 Polymer P2 stellt einen Sonderfall dar: die LEDs zeigen zwar hohe Stromflüsse bei relativ niedrigen Spannungen, die Helligkeiten sind jedoch gering. Dies ist auf die deutlich niedrigere PL-Effizienz dieses Polymers zurückzuführen.

Patentansprüche

1. Teilkonjugierte Polymere, die neben Struktureinheiten der Formel (I),



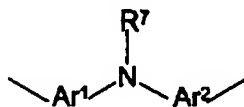
(I)

worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Heteroaryl, C_5 - C_{20} -Aryl, F, Cl, CN; wobei die vorstehend genannten Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein oder auch Cycloalkyle darstellen können, und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, N- R^5 oder auch C_2 - C_{10} -Aryle bzw. Heteroaryle ersetzt sein können, wobei die vorstehend genannten Aryle/Heteroaryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können,

R^3, R^4 gleich oder verschieden C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Heteroaryl, C_5 - C_{20} -Aryl, F, Cl, CN, SO_3R^5 , NR^5R^6 ; dabei können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein können oder auch Cycloalkyle darstellen; und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, N- R^5 oder C_2 - C_{10} -Aryle bzw. Heteroaryle ersetzt sein können, wobei die vorstehend genannten Aryle/Heteroaryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können,

R^5, R^6 gleich oder verschieden H, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Heteroaryl, C_5 - C_{20} -Aryl; dabei können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein oder auch Cycloalkyle darstellen; und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, N- R^5 oder auch einfache C_2 - C_{10} -Aryle ersetzt sein, wobei die vorstehend genannten Aryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können, und m, n jeweils eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1 ist, auch Struktureinheiten der Formel (II)



(II)

worin

Ar^1, Ar^2 mono- oder polycyclische aromatische konjugierte Systeme mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen sind, bei denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein können, und welche mit einem oder mehreren Substituenten R^3 substituiert sein können, und die Reste Ar^1 und Ar^2 durch eine Bindung oder ein weiteres substituiertes oder unsubstituiertes C-Atom bzw. Heteroatom miteinander verknüpft sind und somit einen gemeinsamen Ring bilden können,

R^1 gleich oder verschieden C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Heteroaryle oder C_5 - C_{20} -Aryl; dabei können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein oder auch Cycloalkyle darstellen; und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, N- R^5 oder auch einfache Aryle ersetzt sein, wobei die vorstehend genannten Aryle/Heteroaryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können, enthalten.

2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 beide gleich und dabei ungleich Wasserstoff oder Chlor sind.

3. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 voneinander verschieden und auch von Wasserstoff verschieden sind.

4. Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens 1 Mol-% an Struktureinheiten der Formel (II) statistisch, alternierend, periodisch, oder in Blöcken eingebaut enthält.

5. Polymere gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 50 Mol-% an Struktureinheiten der Formel (II) eingebaut enthält.

6. Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer 10 bis 10.000 Wiederholeinheiten der Formeln (I) und (II) enthält.

7. Verwendung des Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als organischer Halbleiter und/oder als Elektrolumineszenzmaterial.

8. Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend ein Polymeres gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.